

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09316441
PUBLICATION DATE : 09-12-97

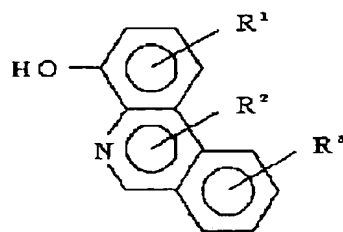
APPLICATION DATE : 06-09-96
APPLICATION NUMBER : 08257464

APPLICANT : KEMIPURO KASEI KK;

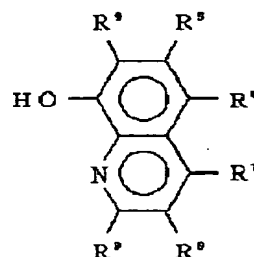
INVENTOR : TAKEDA TAKASHI;

INT.CL. : C09K 11/06 H05B 33/14 H05B 33/22

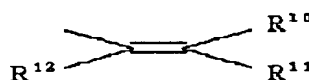
TITLE : NOVEL LUMINESCENT MATERIAL,
NOVEL ELECTRON-TRANSPORTING
MATERIAL AND EL ELEMENT USING
THE SAME



I



II



III

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a luminescent or electron-transporting material which comprises a metal complex having a specific ligand, emits green to red lights, has excellent electron-transporting properties and can extend the range of material selection in the production of EL elements.

SOLUTION: This material comprises a metal complex of Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Ga, In, Sc, Y or a rare earth metal bearing a compound of formula I [R¹-R³ are each H, a (halogenated) alkyl, alkoxy, in case that R¹-R³ are incorporated into a carbon condensed ring, R¹ and R², R² and R³ or R¹, R² and R³ may be incorporated to form a carbon condensed ring, respectively] or a compound of formula II {R⁴-R⁹ are each H, a (halogenated) alkyl, alkoxy where one or more of R⁴-R⁹ are each a group of formula III [R¹⁰-R¹² are each H, a (halogenated) alkyl, alkoxy and one or more of R¹⁰-R¹² are each a (substituted) aryl]} as a ligand.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316441

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	
33/22			33/22	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願平8-257464	(71) 出願人	394013644 ケミプロ化成株式会社 兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号
(22) 出願日	平成8年(1996)9月6日	(72) 発明者	城戸 淳二 奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3
(31) 優先権主張番号	特願平8-96249	(72) 発明者	福岡 直彦 兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 ケミプロ化成株式会社内
(32) 優先日	平8(1996)3月26日	(72) 発明者	武田 孝 兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 ケミプロ化成株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 友松 英爾 (外1名)

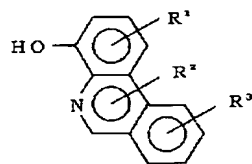
(54) 【発明の名称】 新規発光材料、新規電子輸送材料およびそれを用いたEL素子

(57) 【要約】

【課題】 8-ヒドロキシキノリン類を含有する新規発光材料、新規電子輸送材料、新規発光材料兼電子輸送材料およびそれを用いたEL素子の提供。

【解決手段】 下記一般式〔1〕

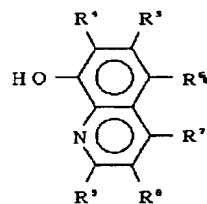
【化1】



.....〔1〕

で示される多縮合環型8-ヒドロキシキノリン類および下記一般式〔2〕

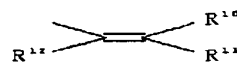
【化2】



.....〔2〕

(式中、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹のうちの少なくとも1つは、下記式

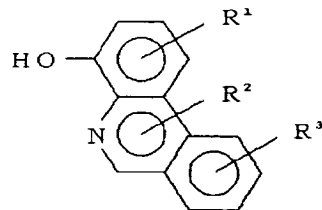
【化3】



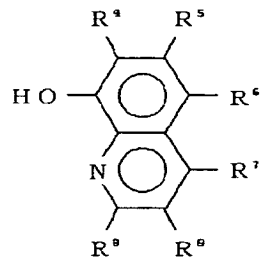
で示される基である)で示される二縮合環型8-ヒドロキシキノリン類よりなる群から選ばれた8-ヒドロキシキノリン誘導体を配位子として持つ金属錯体であることを特徴とする発光材料、新規電子輸送材料、新規発光材料兼電子輸送材料およびそれを用いたEL素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕

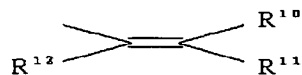


〔式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもあるアリール基よりなる群から独立して選ばれた基であり、また、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ



〔式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもあるアリール基よりなる群から選ばれた基であり、かつ前記 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 のうちの少なくとも1つは、下記式

【化3】



で示される基であり、前記 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもあるアリール基よりなる群から選ばれた基であり、かつ前記 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} のうちの少なくとも1つは置換基を有することもあるアリール基である)で示される二縮合環型8-ヒドロキシキノリン類よりなる群から選ばれた8-ヒドロキシキノリン誘導体を配位子として持つ金属錯体であることを特徴とする発光材料。

【請求項2】 請求項1記載の8-ヒドロキシキノリン誘導体を配位子として持つ金属錯体であることを特徴とする電子輸送材料。

【請求項3】 請求項1記載の発光材料を用いたEL素子。

【請求項4】 請求項2記載の電子輸送材料を用いたEL素子。

【発明の詳細な説明】

【化1】

.....〔1〕

れが一体になって炭素縮合環である場合、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^1 、 R^2 および R^3 がそれぞれが一体になって炭素縮合環を形成する場合がある)で示される多縮合環型8-ヒドロキシキノリン類および下記一般式〔2〕

【化2】

.....〔2〕

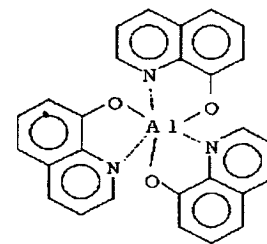
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、8-ヒドロキシキノリン類を配位子として持つ金属錯体よりなる発光材料、電子輸送材料、発光材料兼電子輸送材料およびそれを用いたEL素子に関する。

【0002】

【従来技術】従来、下記式

【化4】



で示される(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(以下A1Qと略称することがある)が有機EL素子の発光材料や電子輸送材料として広く使用されているが、色素系の発光材料に比べて錯体系の発光材料や電子輸送材料は少ない。

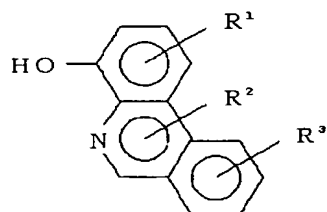
【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、8-ヒドロキシキノリン類を含有する新規発光材料、新規電子輸送材料、新規発光材料兼電子輸送材料およびそれを用いたEL素子を提供する点にある。

【0004】

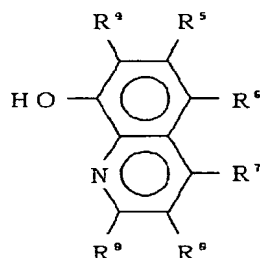
【課題を解決するための手段】本発明の第一は、下記一般式〔1〕

【化5】



..... (1)

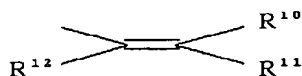
（式中、R¹、R²およびR³は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもあるアリール基よりなる群から独立して選ばれた基であり、また、R¹、R²、R³はそれぞれ



..... (2)

（式中、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもあるアリール基よりなる群から選ばれた基であり、かつ前記R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹のうちの少なくとも1つは、下記式

【化7】



で示される基であり、前記R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもあるアリール基よりなる群から選ばれた基であり、かつ前記R¹⁰、R¹¹およびR¹²のうちの少なくとも1つは置換基を有することもあるアリール基である）で示される二縮合環型8-ヒドロキシキノリン類よりなる群から選ばれた8-ヒドロキシキノリン誘導体を配位子として持つ金属錯体であることを特徴とする発光材料に関する。本発明の発光

材料は、8-ヒドロキシキノリン誘導体のみを配位子として有する金属錯体でもよいが、他の任意の配位子と8-ヒドロキシキノリン誘導体との多元配位子よりなる金属錯体であってもよい。勿論、本発明の8-ヒドロキシキノリン誘導体の2種以上を混合したものを配位子とすることもできる。

【化6】

【0005】本発明の第二は、請求項1記載の8-ヒドロキシキノリン誘導体を配位子として持つ金属錯体であることを特徴とする電子輸送材料に関する。

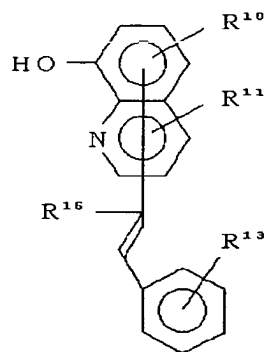
【0006】本発明の第三は、請求項1記載の発光材料を用いたEL素子に関する。

【0007】本発明の第四は、請求項2記載の電子輸送材料を用いたEL素子に関する。

【0008】前記錯体を形成するための金属としては、Li、Na、K、Rb、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Al、Ga、In、Sc、Yおよび希土類金属を挙げることができる。

【0009】前記一般式(2)で示される二縮合環型8-ヒドロキシキノリン類として好ましい化合物の1つは、下記一般式(3)

【化8】



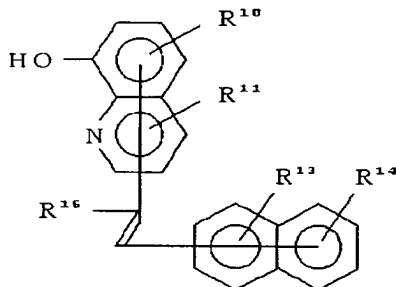
..... [3]

(式中、 R^{10} 、 R^{11} および R^{13} は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもあるアリール基よりなる群から選ばれた基であり、 R^{16} は、水素、メチル基およびエチル基よりなる群から選ばれた基である)で示される化合物

である。

【0010】前記一般式〔2〕で示される二縮合環型8-ヒドロキシキノリン類として好ましい化合物の他の1つは、下記一般式〔4〕

【化9】



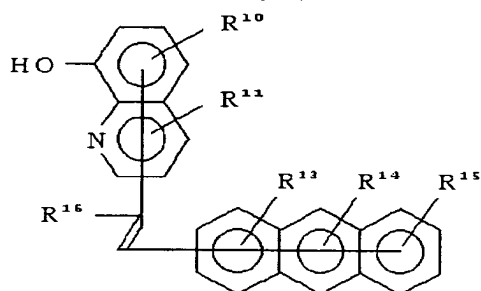
..... [4]

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} および R^{14} は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもあるアリール基よりなる群から独立して選ばれた基であり、 R^{16} は、水素、メチル基およびエチル基よりなる群から選ばれた基である)で

示される化合物である。

【0011】前記一般式〔2〕で示される二縮合環型8-ヒドロキシキノリン類として好ましいもう1つの化合物は、下記一般式〔5〕

【化10】



..... [5]

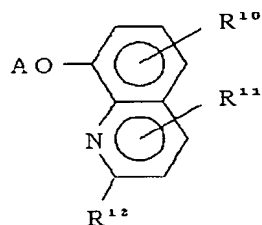
(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもあるアリール基よりなる群から独立して選ばれた基であり、 R^{16} は、水素、メチル基およびエチル基よりなる群から選ばれた基であ

る)で示される化合物である。

【0012】前記一般式〔2〕の二縮合環型-8-ヒドロキシキノリン類は新規な化合物であり、この化合物は、下記の2通りの方法により製造することができる。

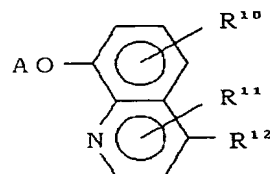
【0013】第一の方法は、下記一般式〔6〕

【化11】



..... [6]

または、下記一般式〔7〕



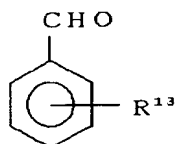
..... [7]

（前記2つの式中、 R^{10} と R^{11} は前記と同一であり、 R^{12} は、メチル、エチルおよびプロピルよりなる群から選ばれた基であり、Aは水素または水酸基保護基である）で示される8-ヒドロキシ-2-アルキルキノリン

【化12】

類または8-ヒドロキシ-4-アルキルキノリン類と、下記一般式〔8〕

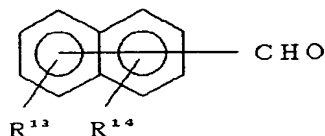
【化13】



..... [8]

（式中、 R^{13} は前記と同一である）で示されるフェニルアルデヒド類、下記一般式〔9〕

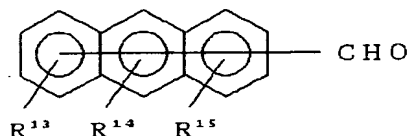
【化14】



..... [9]

（式中、 R^{13} および R^{14} は前記と同一である）で示されるナフチルアルデヒド類および下記一般式〔10〕

【化15】

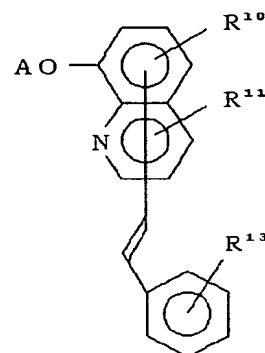


..... [10]

（式中、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は前記と同一である）で示されるアンスラニルアルデヒド類よりなる群から選ばれたアリール（芳香族）アルデヒドとを反応させ、Aが保護基の場合はこれを取りはずすことにより前記一般式〔3〕、〔4〕または〔5〕を得るものである。

【0014】前記反応においては、前記 R^{12} と前記一般式〔8〕のフェニルアルデヒド類、前記一般式〔9〕のナフチルアルデヒド類または前記一般式〔10〕のアンスラニルアルデヒド類におけるCHOとが反応して、目的化合物〔一般式〔3〕～〔5〕〕を生成する。この反応をフェニルアルデヒドを用いた場合において、 R^{12} がメチル基のときは、反応生成物は下記の化合物

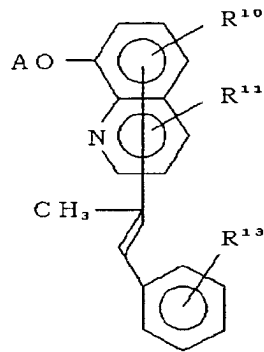
【化16】



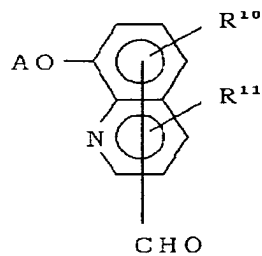
（式中、 R^{10} 、 R^{11} および R^{13} は前記と同一である）となり、前記 R^{12} がエチル基のときは、反応生成物は下記

の化合物

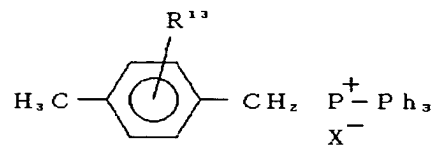
【化17】



(式中、 R^{10} 、 R^{11} および R^{13} は前記と同一である)となり、前記 R^{12} がプロピル基のときは、反応生成物は下記の化合物

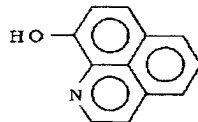


(式中、 R^{10} 、 R^{11} は、前記と同一である)で示されるホルミル-8-ヒドロキシキノリン類と下記一般式



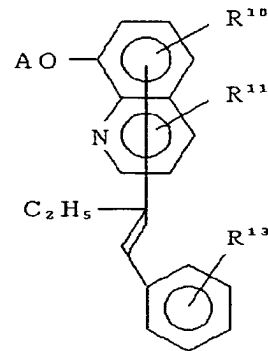
(式中、 R^{13} は、前記と同一であり、Xはハロゲン、Phはフェニル基である)で示されるトリフェニルホスホニオアルキル置換トリルハライドとを反応させ、Aが保護基の場合はこれを取りはずすことにより前記一般式〔3〕で示されるスチリル-8-ヒドロキシキノリン類を製造するものである。

【0016】前記アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ジアルキルアミノ基におけるアルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、sec-



や

【化18】



(式中、 R^{10} 、 R^{11} および R^{13} は前記と同一である)となる。

【0015】第二の方法は、下記一般式〔11〕

【化19】

.....〔11〕

〔12〕

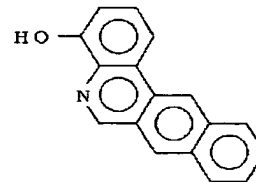
【化20】

.....〔12〕

ブチル、t-ブチル、ヘキシルなどを挙げることで、フェニル基またはジフェニル基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基またはハロゲンであることができ、これらのアルキルは前記と同一のものを挙げるができる。

【0017】前記 R^1 、 R^2 および R^3 が縮合環である場合の例を挙げると、

【化21】



などを例示することができる。本発明の一般式〔1〕および〔2〕の化合物における置換基は、基本的には蛍光に悪影響を与えないものであれば、格別の制限はない。

【0018】前記製法は、無水酢酸、無水プロピオン

酸、無水イソ酪酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水酪酸などの有機酸無水物の存在下に実施することができる。また、もう1つの手段としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒中において、有機

塩基、たとえば2-エタノールアミン、ピリジンなどの存在下を実施することもできる。

【0019】前記有機酸無水物使用の反応においては、前記酸無水物に加えて、酢酸のような有機酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、例えば酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどを存在させることが好ましい。とくにこれらの無水物が好ましい。これにより目的生成物の収率を向上することができる。

【0020】前記保護基としては、メチル基、トリメチルシリル基、ト-ブチルジメチルシリル基、ト-ブチルジフェニルシリル基、ト-ブチル基、トリチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシエチル基、メトキシメチル基などを挙げることができる。

【0021】本発明の反応は、水が発生する反応であり、外部からの湿気は好ましくないため、反応系の冷却系に塩化カルシウムなどの乾燥剤を挿入したりして、水分を除去することが好ましい。好ましくは、窒素雰囲気下、とくに窒素気流下で行うことが望ましい。反応温度は、有機酸無水物使用の場合は通常80～139℃、好ましくは95～105℃、有機塩基を使用する場合は通常50～150℃、好ましくは130～145℃、とくに好ましくは138～141℃である。

【0022】本発明において、一般式〔1〕または〔2〕で示される8-ヒドロキシキノリン誘導体を含む配位子を用いて錯体化する方法は、一般の錯体形成方法

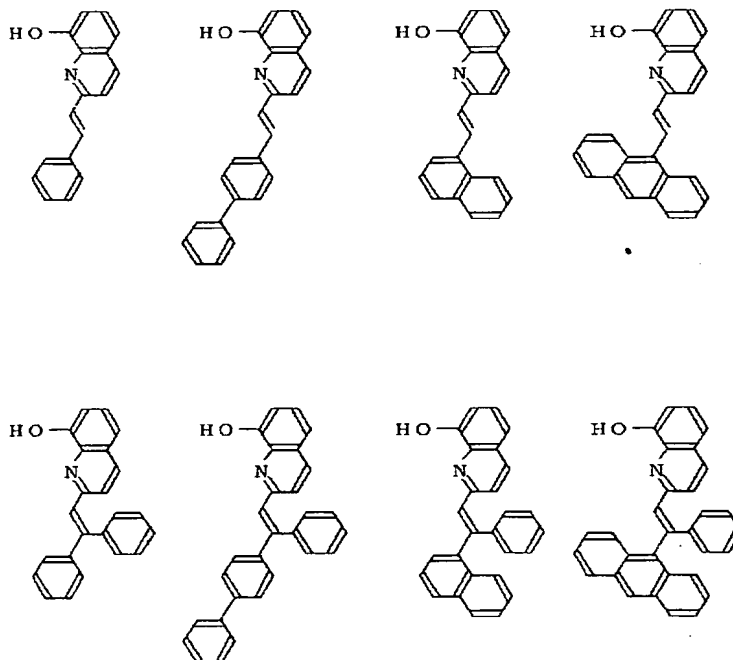
を転用することができる。たとえば、相当する金属のハロゲン化物の水溶液あるいは有機酸たとえば酢酸の金属塩と一般式〔1〕および/または〔2〕で示される化合物の有機溶媒溶液および必要に応じて他の任意の配位子の有機溶媒溶液とを混合することにより錯体を形成することができる。

【0023】本発明の発光材料あるいは電子輸送材料は、各種タイプのEL素子、たとえば特開昭59-194393号公報、特開平3-205478号公報、特開平4-103571号公報、特開平4-233195号公報、特開平5-101892号公報、特開平5-159881号公報、特開平6-199853号公報、特開平7-150139号公報、特開平7-152050号公報、特願平6-239348号発明、特願平7-94294号発明などの発光材料あるいは電子輸送材料として使用することができる。前記8-ヒドロキシキノリン誘導体の金属錯塩を層形成するための手段は、前記公知のA1Qと同一の手段、たとえば真空蒸着法により達成することができる。

【0024】本発明の8-ヒドロキシキノリン類の好ましいものとしては、以下の化合物群を挙げることができる。

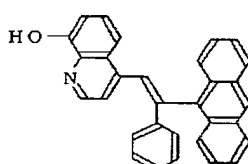
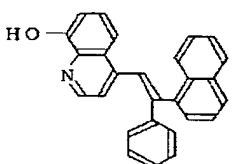
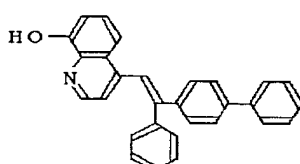
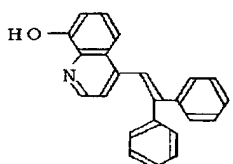
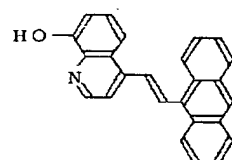
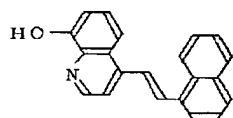
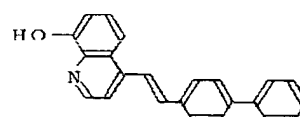
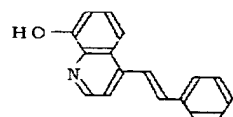
【0025】

【化22】



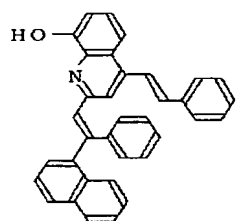
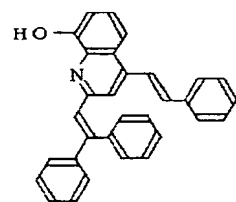
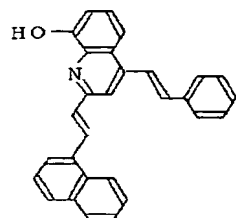
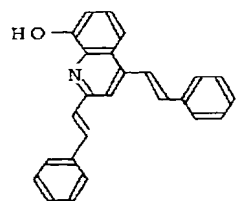
【0026】

【化23】

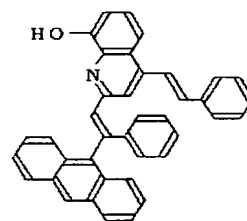
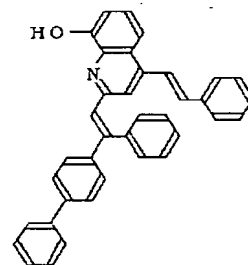
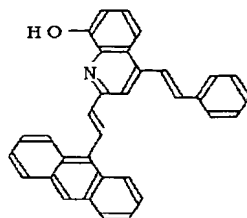
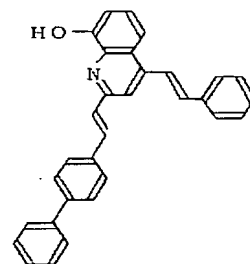


【0027】

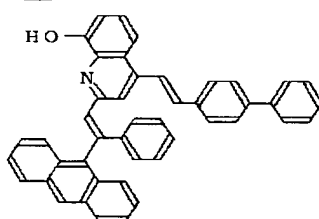
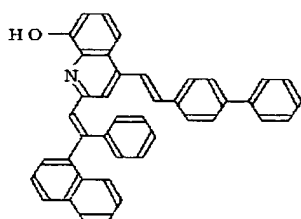
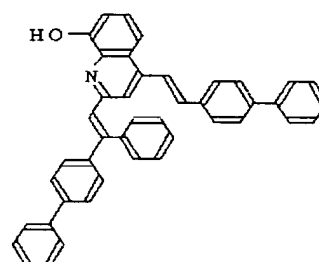
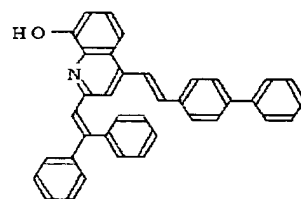
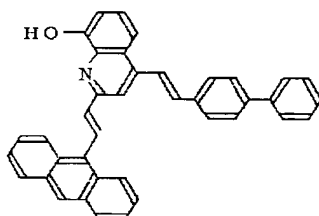
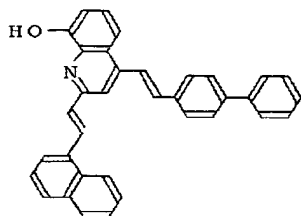
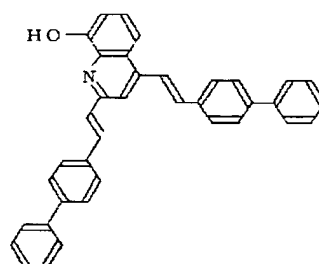
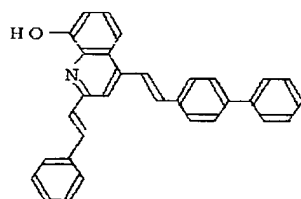
【化24】



【0028】

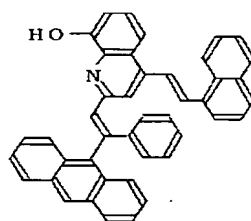
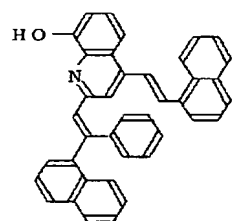
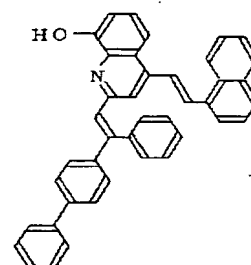
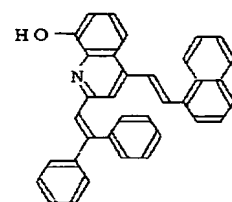
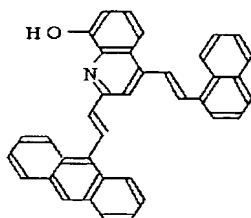
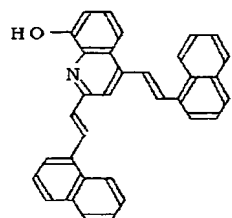
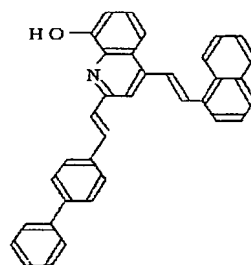
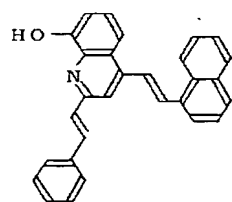


【化25】



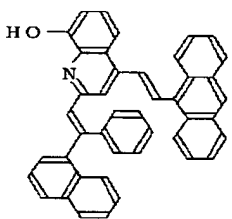
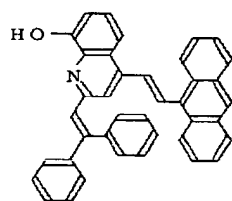
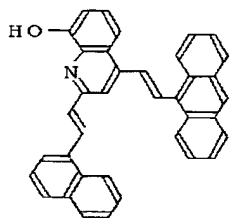
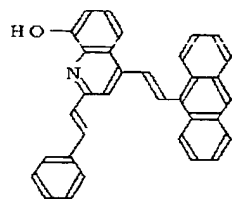
【0029】

【化26】

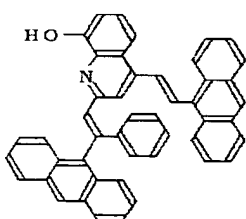
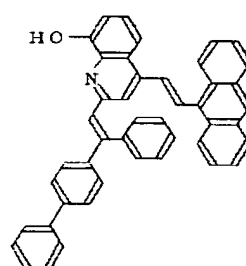
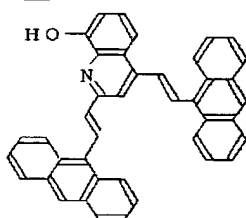
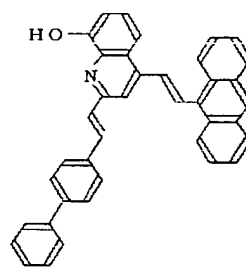


【0030】

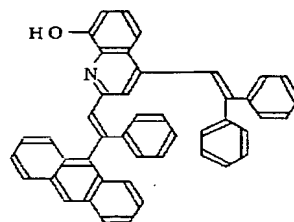
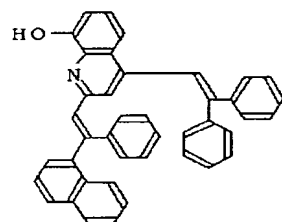
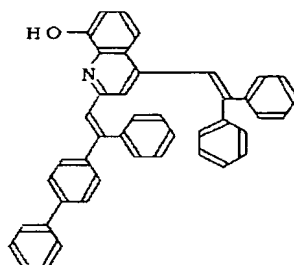
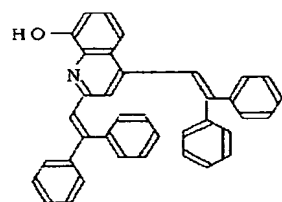
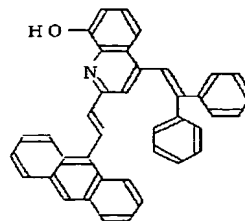
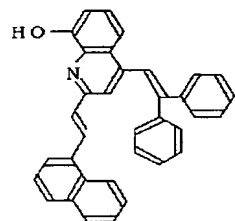
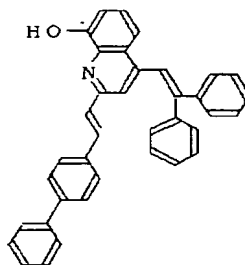
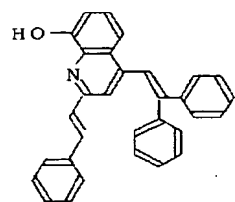
【化27】



【0031】

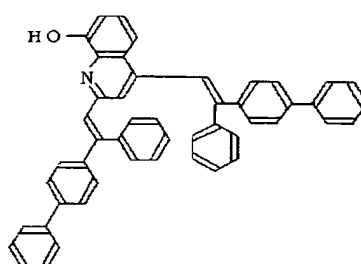
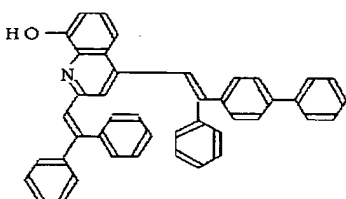
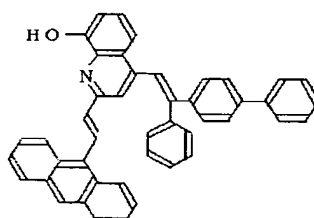
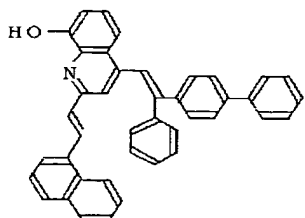
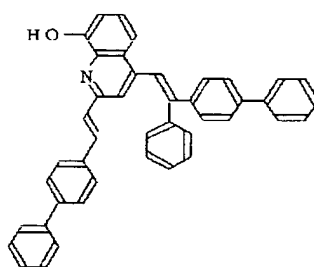
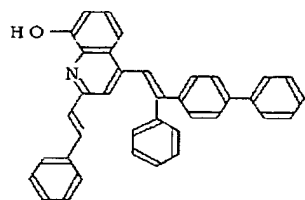


【化28】



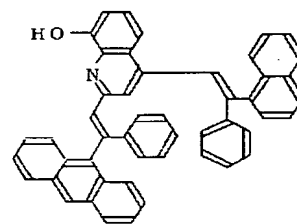
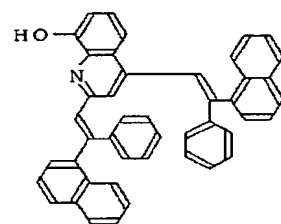
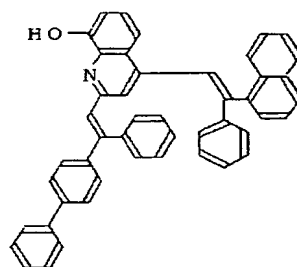
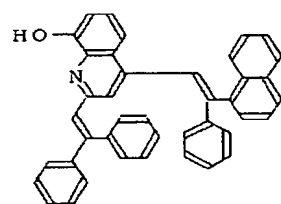
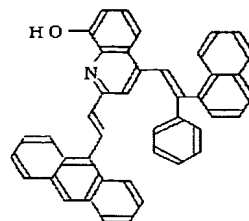
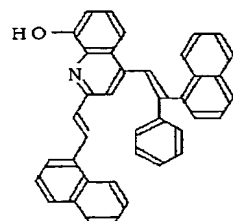
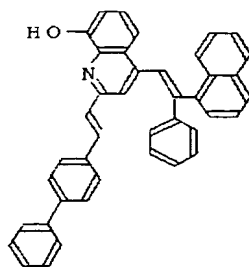
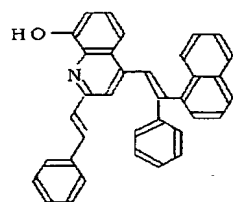
【0032】

【化29】



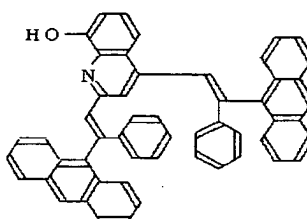
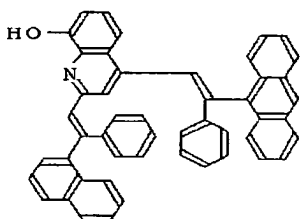
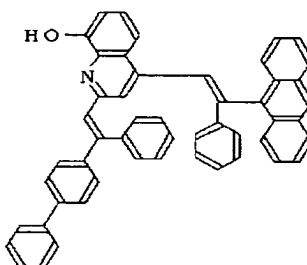
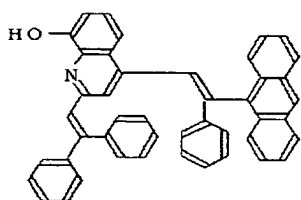
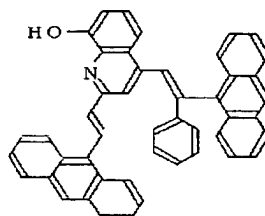
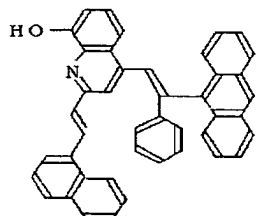
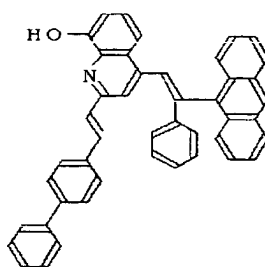
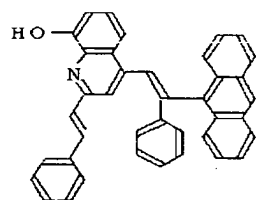
【0033】

【化30】



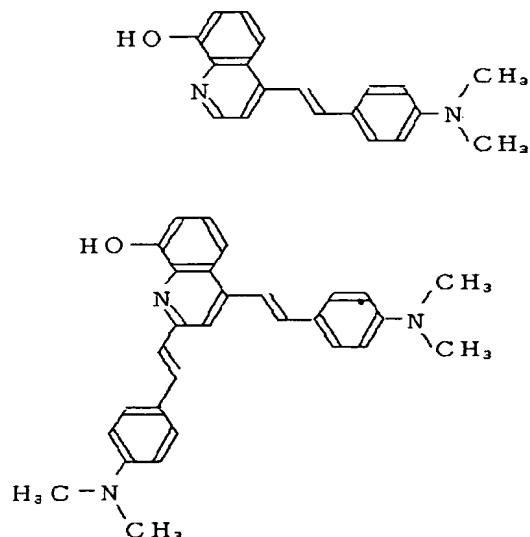
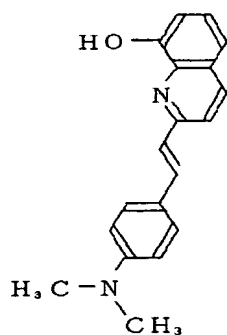
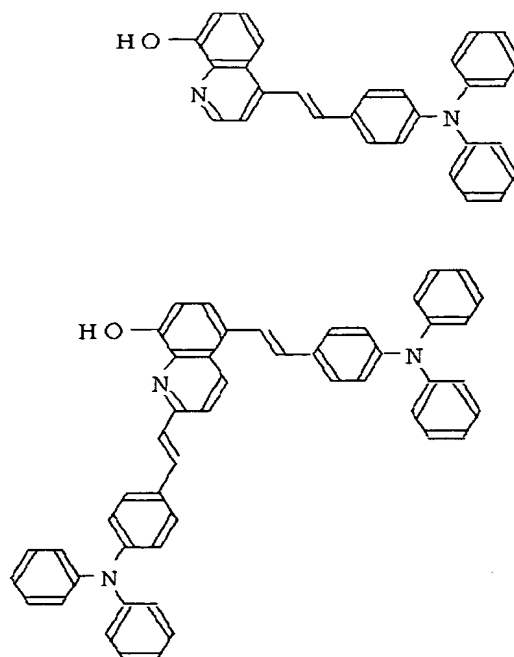
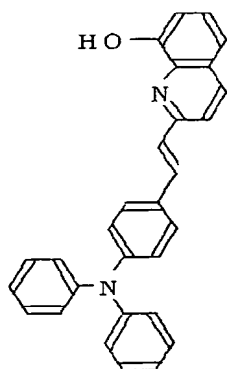
【0034】

【化31】



【0035】

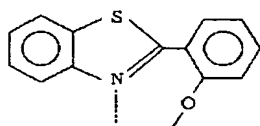
【化32】



【0036】前記他の任意の配位子の例としては、以下のものを例示することができる。

(1) 式

【化33】

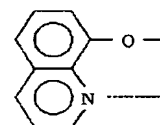


で代表されるベンゾチアザール誘導体。

【0037】(2) 特開平6-145146号公報や特

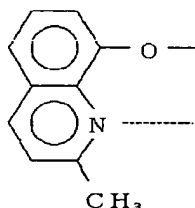
開昭63-264692号公報に記載されており、式

【化34】

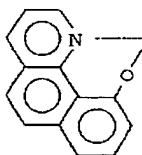


や特開平7-150139号公報に記載されている式

【化35】



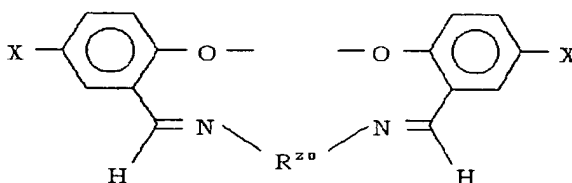
特開平7-133281号公報に記載されている式
【化36】



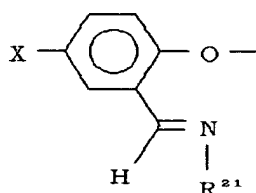
などで代表される各種キノリン誘導体。

【0038】(3) 特開平6-33050号公報に記載
されている式

【化37】



あるいは式

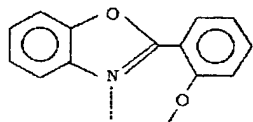


(前記式中、Xは水素、ハロゲン、OH、NH₂、C
N、アルキルまたはアルコキシ基であり、R²⁰はアルキ
レン、フェニレンまたはナフタレンであり、R²¹はアル
キル、フェニルまたはベンジルである)で代表されるア
ゾメチン系誘導体。

【0039】(4) 特開昭57-51781号公報に示
されているようなフタロシアニン系誘導体。

【0040】(5) 式

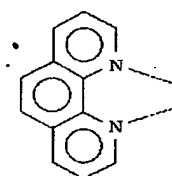
【化38】



で代表されるベンゾオキサゾール誘導体。

【0041】(6) 特開平1-256584号公報に記
載されている式

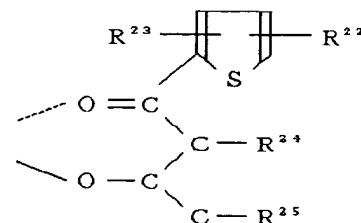
【化39】



で代表されるフェナントロリン誘導体。

【0042】(7) 特開平8-67775号公報に記載
されている式

【化40】



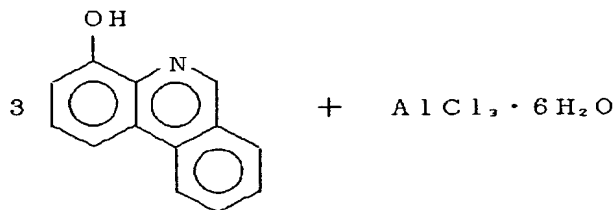
(式中、R²²、R²³はハロゲン、アルキル、アルコキ
シ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリ

ールおよびアラルキルよりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 R^{24} 、 R^{25} は水素、ハロゲンおよびアルキルよりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である)で代表される β ジケトン誘導体。

【0043】(8) 2, 2'-ビピリジン誘導体。

【0044】

【実施例】以下に製造例、実施例を挙げて本発明を説明

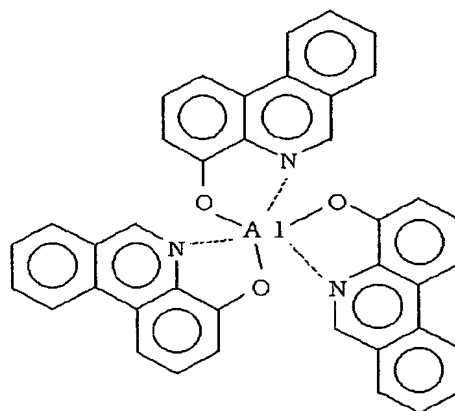


するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0045】製造例1

トリス(4-フェナントリジノラト)アルミニウム(II)錯体($AlPd_3$)の合成

【化41】



塩化アルミニウム六水和物(2mmol、0.48g)を水に、4-ヒドロキシフェナントリジン(6mmol、1.17g)をテトラヒドロフラン(THF)にそれぞれ溶解させ、水溶液中にTHF溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後15分間攪拌を続けた。この時点である程度析出が起こっている。その後、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。その懸濁液をガラスフィルターを用いて濾過し、粗結晶を得た(1.02g、83.8%)。精製はトレインサブリーメーション法を用いた昇華精製によって行った(78.2%)。最終収率65.5%。

$AlPd_3$ の元素分析データ： $C_{39}H_{24}N_3O_3Al$
計算値，C：76.84，H：3.97，N：6.89；

実測値，C：76.98，H：3.90，N：6.88

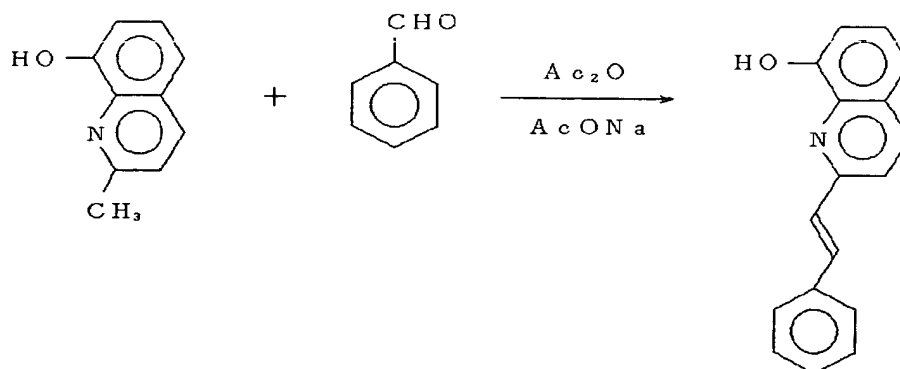
【0046】製造例2

(1) 2-スチリル-8-ヒドロキシキノリンの合成
メカニカルスターラー、水冷却管、水銀温度計のついた

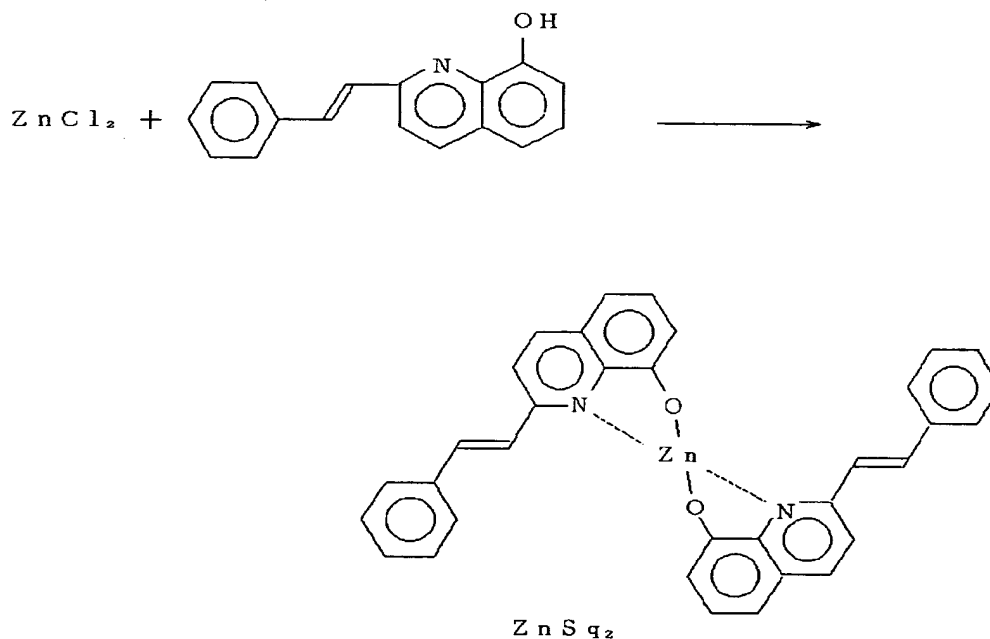
1リットルの4つ口コルベンに、8-ヒドロキシキノリン95.5g(0.6mol)、ベンズアルデヒド53.0g(0.5mol)、無水酢酸306.5g、無水酢酸ナトリウム8.2g(0.1mol)を入れ、オイルバス上において100℃で24時間反応させた。反応式を示せば下記のとおりである。反応後、室温に冷却し、析出した結晶を吸引、濾過により分離した。この結晶をクロロホルム200mlに溶かし、これに水100mlを加え、ついで10%希アンモニア水で中和した。中和後、さらに水100mlで2回洗浄し、分液後クロロホルムを減圧下に回収し、黄色結晶77gを回収した。さらにこの結晶にメタノール500mlで再結晶を行ない、黄色結晶の2-スチリル-8-ヒドロキシキノリン71.3gを得た。収率57.1%、融点104.8~105.6℃。

【0047】

【化42】



【0048】(2) ビス-(2-スチリル-8-キノリ
ノラト)亜鉛(II)錯体(ZnSq_2)の合成 【化43】



塩化亜鉛(5mmol、0.683g)を水に、2-スチリル-8-ヒドロキシキノリン(10mmol、2.77g)をテトロヒドロフラン(THF)にそれぞれ溶解させ、水溶液中にTHF溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後15分間攪拌を続けた。この時点でかなり析出が起きている。その後、水酸化ナトリウム水溶液中で中和した。その懸濁液をガラスフィルターを用いて濾過し、粗結晶(2.23g、80.0%)を得た。精製はトレインサブレーション法を用いた昇華精製によって行った(65.5%)。最終収率52.4%。

ZnSq_2 の元素分析データ： $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$
計算値、C：73.20、H：4.34、N：5.02；

実測値、C：72.99、H：4.28、N：5.05

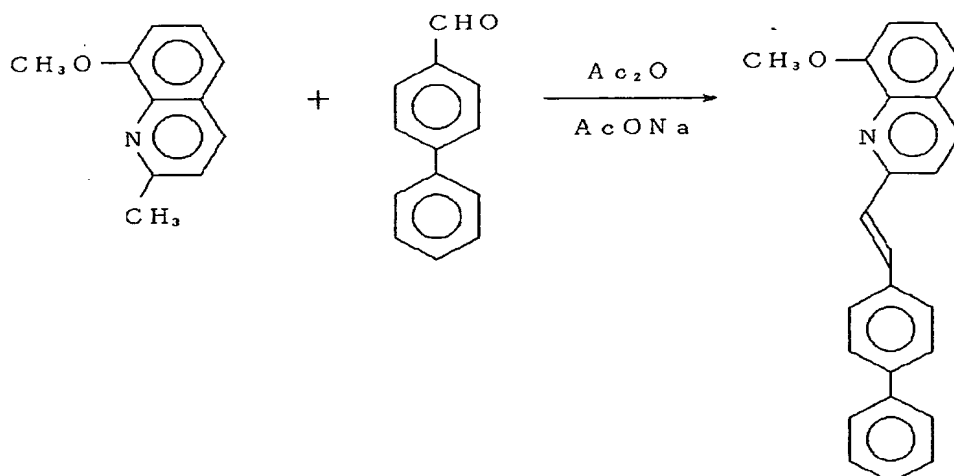
【0049】製造例3

(1) 2-(4-フェニルスチリル)-8-ヒドロキシキノリンの合成

メカニカルスターラー、水冷却管、水銀温度計のついた300mlの4つ口コルベンに、8-メトキシキノリン24.8g(144.1mmol)、p-フェニルベンズアルデヒド25.0g(137.2mmol)、無水酢酸73.4g、無水酢酸ナトリウム2.4g(29.2mmol)を入れ、オイルバス上において100℃で24時間反応させた。反応式を示せば下記のとおりである。反応後、室温に冷却し、析出した結晶を吸引、濾過により分離した。この結晶を酢酸臭がなくなるまでエタノールで洗浄し、淡黄褐色の目的物36.9gを得た。収率78.3%、融点183.7~185.0℃。

【0050】

【化44】

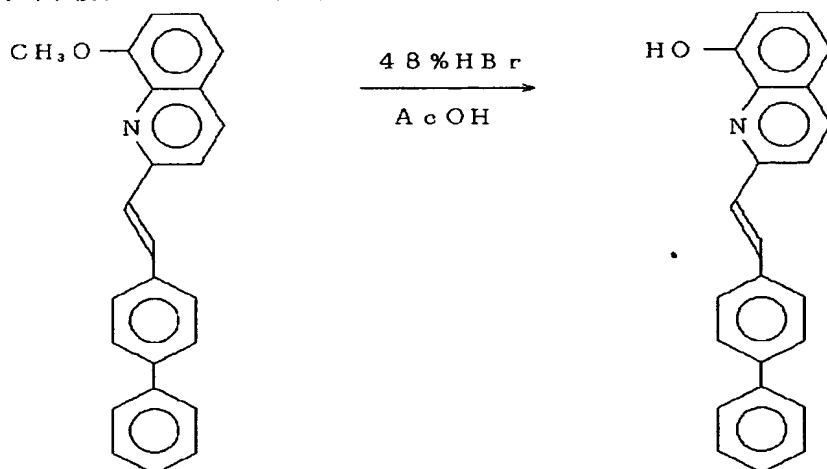


【0051】つぎに、前記保護基であるメチル基をとりはずす。すなわち、メカニカルスターラー、水冷却管、水銀温度計のついた500mlの4つ口フラスコに、47%臭化水素酸172.1g (1.0mol)、氷酢酸180mlおよび先に得られたキノリン系化合物45.0g (0.15mol)を入れ、オイルバス上において100℃で24時間反応させた。反応式を示せば下記のとおりである。反応後、室温に冷却し、析出した結晶を吸引、濾過により分離した。この結晶をクロロホルム1000mlと水600mlに加え、ついで10%希アンモニア水で中和した。中和後、クロロホルム層を分液

し、水400mlで水洗し、水層を捨て、クロロホルム層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、減圧下にクロロホルムを回収し、44.0gの残渣を得た。この残渣にn-ブタノール650mlおよび活性炭15gを加え、加熱溶解し、熱いうちに濾過し、ついで冷却により結晶を生成させ、結晶を濾別し、ブタノール臭がなくなるまでメタノールで洗浄し、23.8gの淡黄色の2-(4-フェニルスチリル)-8-ヒドロキシキノリンを得た。

【0052】

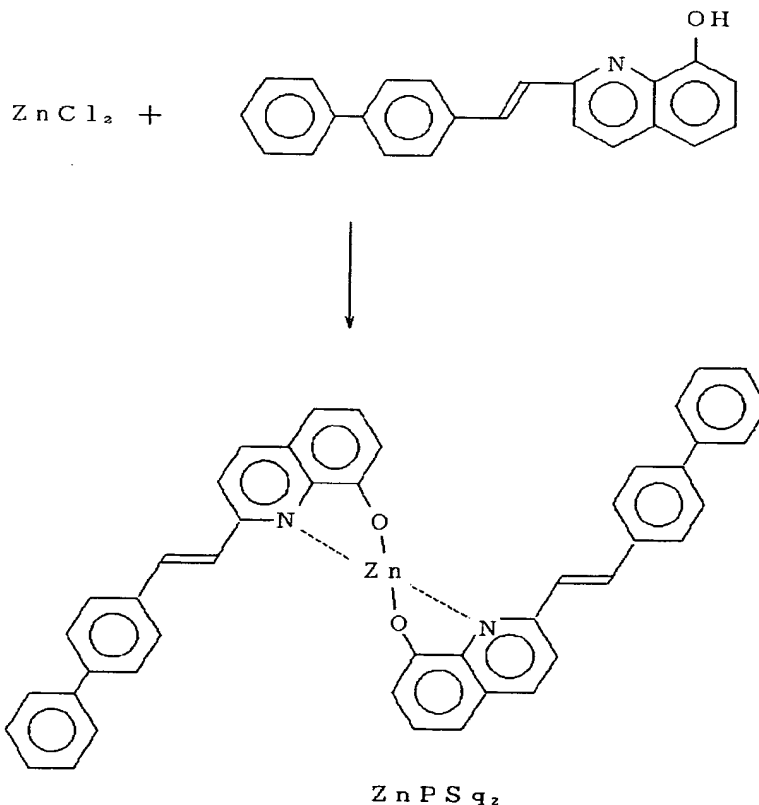
【化45】



【0053】(2)ビス〔2-(4-フェニルスチリル)-8-キノリノラト〕亜鉛(II)錯体(ZnPSq

$_2$)の合成

【化46】



塩化亜鉛(3mmol、0.41g)を水に、2-(4-フェニルスチリル)-8-ヒドロキシキノリン(6mmol、1.94g)をTHFにそれぞれ溶解させ、水溶液中にTHF溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後15分間撹拌を続けた。この時点でかなり析出が起きている。その後、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。その懸濁液をガラスフィルターを用いて濾過し、粗結晶(1.83g、86.3%)を得た。精製はトレインサブレーション法を用いた昇華精製によって行った(14.7%)。最終収率12.7%。

ZnPSq_2 の元素分析データ： $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$
計算値、C：77.80、H：4.54、N：3.95；

実測値、C：77.65、H：4.62、N：3.92

【0054】製造例4

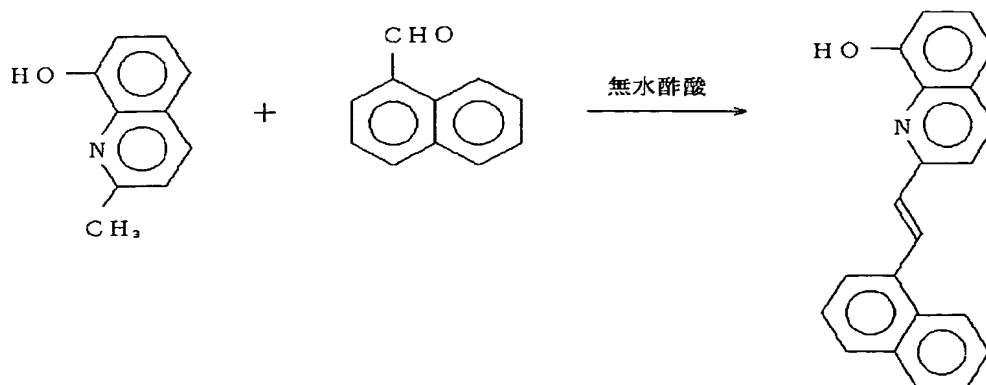
2-メチル-8-メトキシキノリン(0.26mol、45.0g)とp-(N,N-ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド(0.21mol、32.0g)とを工業用

キシレン200mlに溶かし、これにエタノールアミン4.5mlを加え、還流下24時間反応させた。反応後キシレンを回収し、得られた残渣114.2gに対し、エタノール240mlおよび水60mlを加え、再結晶を行い、29.6gの2-p-(N,N-ジメチルアミノスチリル)-8-メトキシキノリン結晶を得た(収率46.3%)。前記化合物の脱メチル化は、実施例2の脱メチル化と同様にして42時間行った。収率は48%であった。得られた2-p-(N,N-ジメチルアミノスチリル)-8-ヒドロキシキノリンの融点は161~162℃(リグロインより)であった。前記化合物のZn錯体を実施例2と同様にして行ったところビス〔2-p-(N,N-ジメチルアミノスチリル)-8-キノリノラト〕亜鉛(II)錯体が得られた。

【0055】製造例5

(1) 2-{β-(1-ナフチル)ビニル}-8-キノリンの合成

【化47】



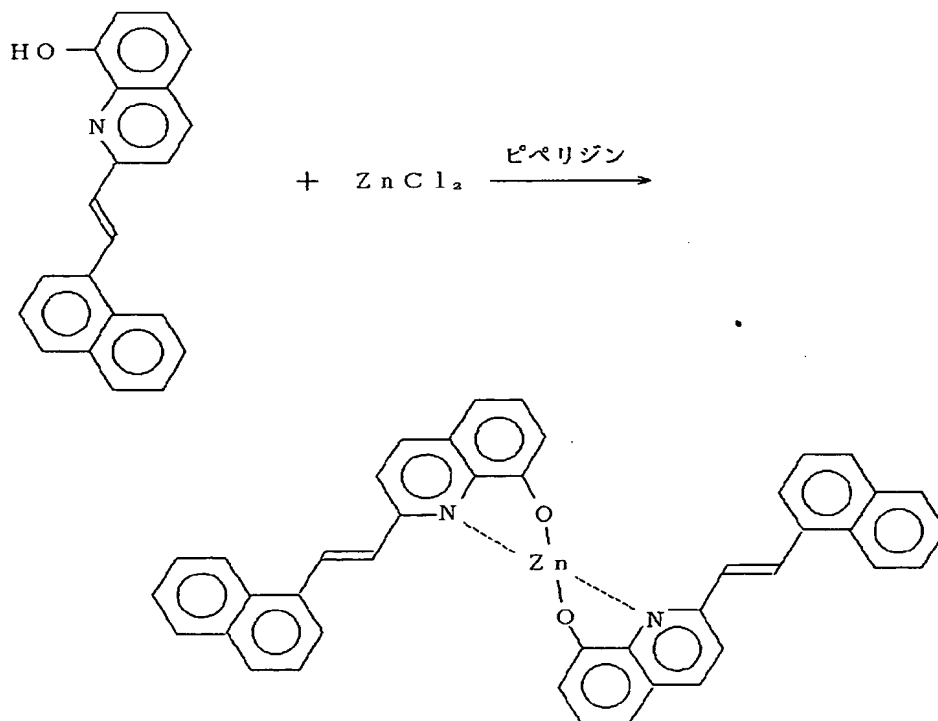
メカニカルスターラー、水冷却管、200℃までの水銀温度計のついた500mlの4つ口コルベンに、8-ヒドロキシ-2-メチルキノリン29.2g (174.9 mmol × 1.05) と1-ナフチアルデヒド27.3g (174.9 mmol) および無水酢酸105gを加え、オイルバスで100℃、24時間反応した。その後室温まで冷却し、反応油はエバポレーターで反応溶媒を回収し、粗成油74.1gを得た。この反応油をトルエン200mlに希釈し、この有機層は60℃の湯200mlで2回水洗し、希苛性水および希アンモニア水でpH6.5までpHメーターを用い中和した。その後pHの移動がないことを確認後再度湯洗200mlを行ない

有機層は、分液後、硫酸マグネシウム3gで乾燥した。硫酸マグネシウムを濾別し、トルエンは減圧下回収し、39.0gの油状物を得た。この油状物は、トルエン-シリカゲルカラム、n-ヘキサン:エーテル=5:1-シリカゲルカラムによる処理およびトルエン・エタノール混合溶媒による再結晶を行ない、淡黄色結晶23.4g (収率45%)を得た。

m. p. 137.6~138.6℃.

【0056】(2)ビス-〔2-〔β-(1-ナフチル)ビニル〕-8-キノリノラト亜鉛(II)錯体(Zn₂vq₂)の合成

【化48】



2-〔β-(1-ナフチル)ビニル〕-8-キノリノール〔以下nvqOH〕3mmol (0.74g)をTHF30mlに溶解し、等モルのピペリジンを加えた。この溶液に、二塩化亜鉛〔 $ZnCl_2$ 〕1.5mmol (0.21g)を蒸留水10mlに溶解し、滴下した。

滴下終了後15分間攪拌すると、若干のオレンジ色粉体の析出が見られた。この溶液をロータリーエバポレーターを用いてTHFを除去し、オレンジ色結晶を析出させた。この結晶をろ別し、水洗したのち減圧乾燥した。収量0.7939g (収率80.4%)

この粗結晶をトレインサブリメーション法により昇華精

製した。収率10.3%

元素分析値

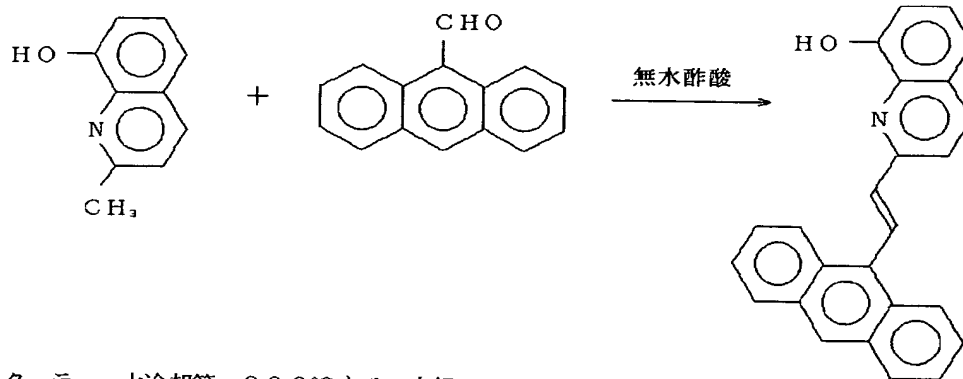
Calcd.	C (%)	H (%)	N (%)	Fnd.	C (%)	H (%)	N (%)
	76.65	4.29	4.26		76.54	4.33	3.99

【0057】製造例6

キノリンの合成

(1) 2-〔β-(9-アントラニル)ビニル〕-8-

【化49】



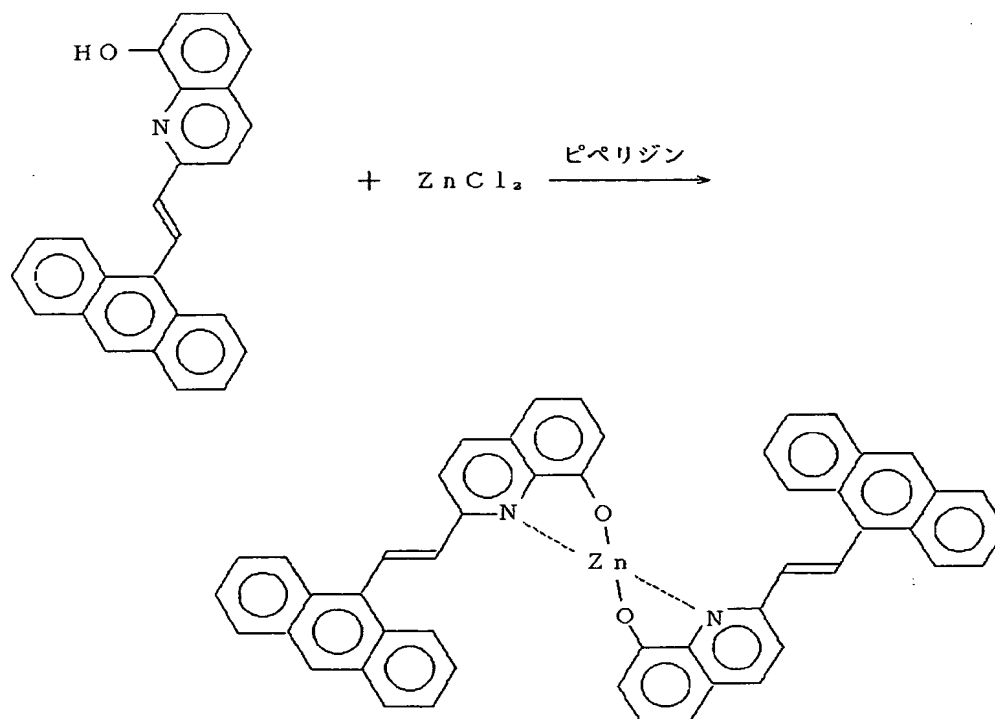
メカニカルスターラー、水冷却管、200℃までの水銀温度計のついた500mlの4つ口コルベンに、8-ヒドロキシ-2-メチルキノリン20.3g(121.0mmol×1.06)、9-アントラニルアルデヒド25.0g(121mmol)および無水酢酸100gを加え、オイルバスで100℃、24時間反応した。その後室温まで冷し、反応油は減圧下反応溶媒を回収し、粗反応油59.3g回収した。この反応油をトルエン300mlで希釈し、このトルエン層は60℃の湯100mlで2回洗浄した。さらに希苛性水および希アンモニア水でpH6.5までpHメーターを用い中和した。その後pHが変化しないことを確認後湯100mlで洗浄し

た。トルエン層は、硫酸マグネシウム5gで乾燥した。硫酸マグネシウムが分別され、トルエンは減圧下回収された。得られた32.2gの反応油は、トルエン-シリカゲルカラム処理およびイソプロパノール・トルエン混合溶媒で再結晶を行ない20.1g(収率48%)の黄色結晶を得た。

m. p. 176.0~177.0℃。

【0058】(2)ビス-〔2-〔β-(9-アントラニル)ビニル〕〕-8-キノリノラト亜鉛(II)錯体(Zn_{av}q₂)の合成

【化50】



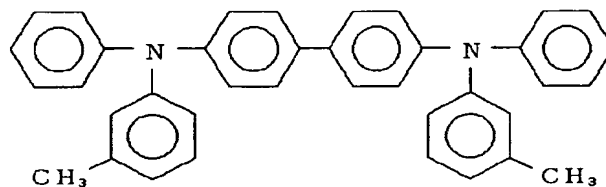
2-〔β-(9-アントラニル)ビニル〕-8-キノリノール〔以下avqOH〕3mmol(0.74g)をTHF30mlに溶解し、等モルのピペリジンを加えた。この溶液に、二塩化亜鉛〔ZnCl₂〕1.5mmol(0.21g)を蒸留水10mlに溶解し、滴下した。滴下終了後15分間撹拌すると、若干のオレンジ色

元素分析値

Calcd.	C (%)	H (%)	N (%)
	79.21	4.25	3.70

【0059】実施例1

ガラス基板上にシート抵抗15Ω/□のITO(インジウムチタンオキサイド)陽極が形成されている基板のITO上に正孔輸送性の下記で表されるN,N'-ビ



を10⁻⁵Torrの真空下で400Åの厚さに蒸着して正孔輸送層(TPD層)を形成した。

【0060】つぎに、製造例1で得られた電子輸送性のトリス(4-フェナントリジノラト)アルミニウム(III)錯体(AlPd₃)を10⁻⁵Torrの真空下で600Åの厚さに蒸着し、電子輸送性発光層とした。

【0061】最後に、陰極としてMgとAg(10:1)を同じ真空度で2000Åの厚さに共蒸着し、さらにその上に2000ÅのAg保護層を蒸着形成した。

結晶の析出が見られた。この溶液をロータリーエバポレーターを用いてTHFを除去し、オレンジ色結晶を析出させた。この結晶をろ別し、水洗したのち減圧乾燥した。収量1.0512g(収率96.5%)
この結晶はさらにDMF/H₂O混合溶媒から再結晶し、精製した。収率50.2%

Fnd.	C (%)	H (%)	N (%)
	80.05	4.55	3.82

スー(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニルー4,4'-ジアミン(以下、「TPD」という)
【化51】

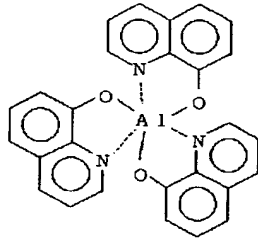
【0062】このEL素子のELスペクトルを図1に示す。約560nmあたりに発光ピークを有することが分かる。これにより、製造例1の化合物は緑色の発光材料として有用であることが証明された。図4は、前記EL素子の電圧-輝度特性(丸印)および電圧-電流密度特性(三角印)を示す。図5には、前記EL素子の電流密度-輝度特性を示した。

【0063】実施例2

実施例1と同様にしてITO上に形成されたTPD層の

上に、従来からの代表的電子輸送性発光材料である下記式

【化52】



で示されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(A1Q)層を 10^{-5} Torrの真空下で蒸着により形成し、その上に前記と同様の手段で製造例1で得られ

たA1Pd₃層を形成し、ついで同様の手段でMg:Ag層、Ag層を形成し、EL素子(ITO/TPD/A1Q/A1Pd₃/Mg:Ag)を作った。このようにして、A1Q層とA1Pd₃層のそれぞれの厚みを色々に変化させて、それぞれのEL素子の特性を調べた。TPD層の隣の層が発光層として機能するから、A1Q層がないケースにおいてはA1Pd₃層が発光材料兼電子輸送材料として作用しているが、A1Q層があるケースにおいては、A1Q層が発光材料として機能し、A1Pd₃層は電子輸送材料として機能している。

【0064】図6～8にそれぞれのEL素子の色々の発光特性を示した。図中の各記号は、つぎの表1の関係にある。

【表1】

	A1Q層の厚み Å	A1Pd ₃ 層の厚み Å
丸印 ○	0	600
三角印 △	100	500
横四角印 □	200	400
縦四角印 ◇	300	300

【0065】図6は、前記各EL素子の電圧-輝度特性を、図7は、前記各EL素子の電圧-電流密度特性を、図8は、前記各EL素子の電流密度特性-輝度特性を、それぞれ示すものである。これらのデータから、製造例1で得られたA1Pd₃が従来からの電子輸送材料であるA1Qに較べて優るとも劣らないものであり、A1Qと同じか、それより低い駆動電圧で充分使用できることを示している。

【0066】実施例3

前記と同様にして、ITO/TPD/A1Pd₃/A1

Q/Mg:Agよりなる層構成(実施例2とはA1QとA1Pd₃の順序が逆になっている)のEL素子を作った。A1Pd₃層とA1Q層のそれぞれの厚みの関係を変えて下記表2に示す3通りのEL素子を作った。この場合は、すべてA1Pd₃層は発光材料(緑色)として機能しており、A1Q層は電子輸送材料として機能している。A1Q層がない場合は、A1Pd₃層は発光材料兼電子輸送材料として機能している。

【表2】

	AlPd ₃ 層の厚み Å	AlQ層の厚み Å
丸 印	100	500
三角印	200	400
四角印	600	0

【0067】図9は、前記各EL素子の電圧－輝度特性を、図10は、前記各EL素子の電圧－電流密度特性を、図11は、前記各EL素子の電流密度特性－輝度特性を、それぞれ示すものである。これらのデータからも製造例1で得られたAlPd₃が、従来からの発光材料の代表であるAlQに較べて優るとも劣らないものであることが分かる。

【0068】実施例4

個々の層構成手段は、実施例1～2と同様にしてITO/TPD/ZnSq₂/AlQ/Mg:Agよりなる層

構成のEL素子を作った。製造例2で得られたZnSq₂の層形成手段は、実施例1のAlPd₃と同一の条件で行った。ZnSq₂層とAlQ層のそれぞれの厚みの関係を下記表3のように変化させて3種のEL素子を作った。この場合は、すべてZnSq₂層は発光材料（オレンジ色）として機能しており、AlQ層は電子輸送材料として機能している。AlQ層がない場合はZnSq₂層は発光材料兼電子輸送材料として機能している。

【表3】

	ZnSq ₂ 層の厚み Å	AlQ層の厚み Å
丸 印	600	0
三角印	100	500
四角印	200	400

【0069】図12は、前記各EL素子の電圧－輝度特性を、図13は、前記各EL素子の電圧－電流密度特性を、図14は、前記各EL素子の電流密度特性－輝度特性を、それぞれ示すものである。これらのデータは製造例2で得られたZnSq₂が、従来からの発光材料や電子輸送材料であるAlQに類似した特性を有することを示している。

【0070】実施例5

個々の層構成手段は、実施例1～2と同様にして、ITO/TPD/ZnPSq₂/AlQ/Mg:Agよりな

る層構成のEL素子を作った。製造例3で得られたZnPSq₂の層形成手段は、実施例1のAlPd₃と同一の条件で行った。ZnPSq₂層とAlQ層のそれぞれの厚みの関係を下記表4のように変化させて3種のEL素子を作った。この場合は、すべてZnPSq₂層は発光材料（オレンジ色）として機能しており、AlQ層は電子輸送材料として機能している。AlQ層がない場合はZnPSq₂層は発光材料兼電子輸送材料として機能している。

【表4】

	ZnPSq ₂ 層の厚み Å	AlQ層の厚み Å
丸 印	600	0
三角印	100	500
四角印	200	400

【0071】図15は、前記各EL素子の電圧－輝度特性を、図16は、前記各EL素子の電圧－電流密度特性を、図17は、前記各EL素子の電流密度特性－輝度特性を、それぞれ示すものである。これらのデータは製造例3で得られたZnPSq₂が、従来からの発光材料や電子輸送材料であるAlQに優るとも劣らない特性を有することを示している。

【0072】実施例6

製造例4で得られたビスー〔2-p-(N,N-ジメチルアミノスチリル)-8-キノリノラト〕亜鉛(II)錯体を実施例1のAlPd₃の代りに使用したところ、EL素子として立派に機能することを確認した。

【0073】実施例7

実施例1と同様にして、インジウムスズ酸化物(ITO)をコートしたガラス基板上に、ホール輸送層としてジアミン誘導体であるTPDを400Å真空加熱蒸着にて成膜し、その上から製造例5で得られたビスー〔2-〔β-(1-ナフチル)ビニル〕〕-8-キノリノラト亜鉛(II)錯体600Åを同様の方法で電子輸送性発光層として蒸着した。さらに陰極としてマグネシウムと銀を10対1の割合で2000Å共蒸着し、二層型素子を作った。ITOを陽極、Mg:Agを陰極とし直流電圧を印加すると、ガラス基板をととしてオレンジ-赤色の発光が観測された。スペクトルを図18のaに示す。これらのスペクトルは錯体の蛍光スペクトルと一致し、素子からの発光が錯体層からのものであることが確認された。素子の電圧－輝度特性を図19に、電圧－電流密度特性を図20に示す。最高輝度は13Vで1340cd/m²であった。

【0074】実施例8

実施例7と同様にして、電子輸送性発光層として製造例6で得られたビスー〔2-〔β-(9-アントラニル)ビニル〕〕-8-キノリノラト亜鉛(II)錯体を用いた二層型素子を作った。ITOを陽極、Mg:Agを陰極とし直流電圧を印加すると、ガラス基板をととしてオレンジ-赤色の発光が観測された。スペクトルを図18のbに示す。これらのスペクトルは錯体の蛍光スペクトルと一致し、素子からの発光が錯体層からのものであることが確認された。この素子の電圧－輝度特性を図21に、電圧－電流密度特性を図22に示す。最高輝度は1

5Vで28cd/m²であった。

【0075】

【効果】

(1) 本発明により、新しい発光材料、電子輸送材料および発光材料兼電子輸送材料を提供することができ、EL素子作製時の発光材料や電子輸送材料の選択の幅を広くすることができた。

(2) これまで、有機EL素子において青色発光や緑色発光する錯体や色素の発光体については多く報告されているが、発光ピーク波長が600nmよりも長波長側に位置する発光体は極めて少ないので、本発明は500～700nmの範囲の種々の発光材料を提供できるという点で極めて貴重なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1に示すITO/TPD/AlPd₃/Mg:Agよりなる層構成のEL素子が示すELスペクトルである。

【図2】実施例4に示すITO/TPD/ZnSq₂/Mg:Agよりなる層構成のEL素子が示すELスペクトルである。

【図3】実施例5に示すITO/TPD/ZnPSq₂/Mg:Agよりなる層構成のEL素子が示すELスペクトルである。

【図4】実施例1のEL素子の電圧－輝度特性(丸印)および電圧－電流密度特性(三角印)を示すグラフである。

【図5】実施例1のEL素子の電流密度－輝度特性を示すグラフである。

【図6】実施例2に示すITO/TPD/AlQ/AlPd₃/Mg:Agよりなる層構成のEL素子の電圧－輝度特性を示すグラフである。

【図7】実施例2に示すITO/TPD/AlQ/AlPd₃/Mg:Agよりなる層構成のEL素子の電圧－電流密度特性を示すグラフである。

【図8】実施例2に示すITO/TPD/AlQ/AlPd₃/Mg:Agよりなる層構成のEL素子の電流密度－輝度特性を示すグラフである。

【図9】実施例3に示すITO/TPD/AlPd₃/AlQ/Mg:Agよりなる層構成のEL素子の電圧－輝度特性を示すグラフである。

【図10】実施例3に示すITO/TPD/AlPd₃/AlQ/Mg:Agよりなる層構成のEL素子の電圧-電流密度特性を示すグラフである。

【図11】実施例3に示すITO/TPD/AlPd₃/AlQ/Mg:Agよりなる層構成のEL素子の電流密度-輝度特性を示すグラフである。

【図12】実施例4に示すITO/TPD/ZnSq₂/AlQ/Mg:Agよりなる層構成のEL素子の電圧-輝度特性を示すグラフである。

【図13】実施例4に示すITO/TPD/ZnSq₂/AlQ/Mg:Agよりなる層構成のEL素子の電圧-電流密度特性を示すグラフである。

【図14】実施例4に示すITO/TPD/ZnSq₂/AlQ/Mg:Agよりなる層構成のEL素子の電流密度-輝度特性を示すグラフである。

【図15】実施例5に示すITO/TPD/ZnPSq₂/AlQ/Mg:Agよりなる層構成のEL素子の電圧-輝度特性を示すグラフである。

【図16】実施例5に示すITO/TPD/ZnPSq

₂/AlQ/Mg:Agよりなる層構成のEL素子の電圧-電流密度特性を示すグラフである。

【図17】実施例5に示すITO/TPD/ZnPSq₂/AlQ/Mg:Agよりなる層構成のEL素子の電流密度-輝度特性を示すグラフである。

【図18】aは、実施例7で示すITO/TPD/Znnavq₂/Mg:Agよりなる層構成のEL素子が示すELスペクトル図であり、bは、実施例8で示すITO/TPD/Znavq₂/Mg:Agよりなる層構成のEL素子が示すELスペクトル図である。

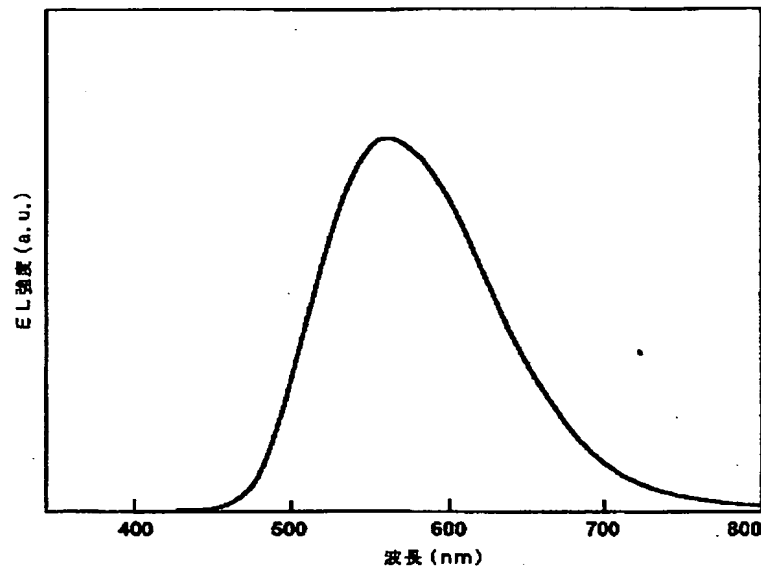
【図19】実施例7のEL素子の電圧-輝度特性を示す。

【図20】実施例7のEL素子の電圧-電流密度特性を示す。

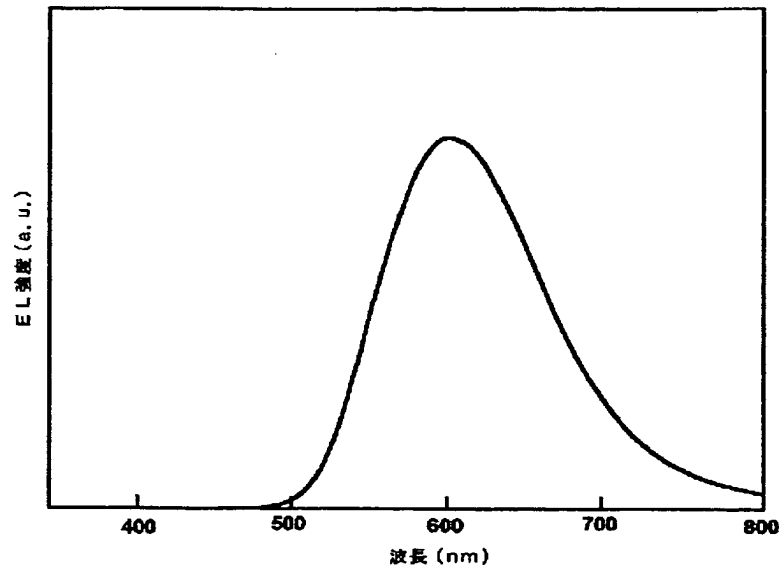
【図21】実施例8のEL素子の電圧-輝度特性を示す。

【図22】実施例8のEL素子の電圧-電流密度特性を示す。

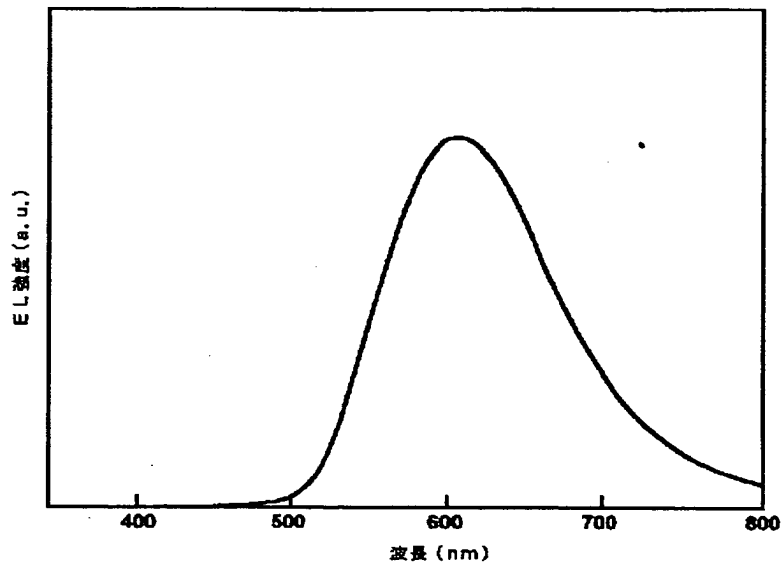
【図1】



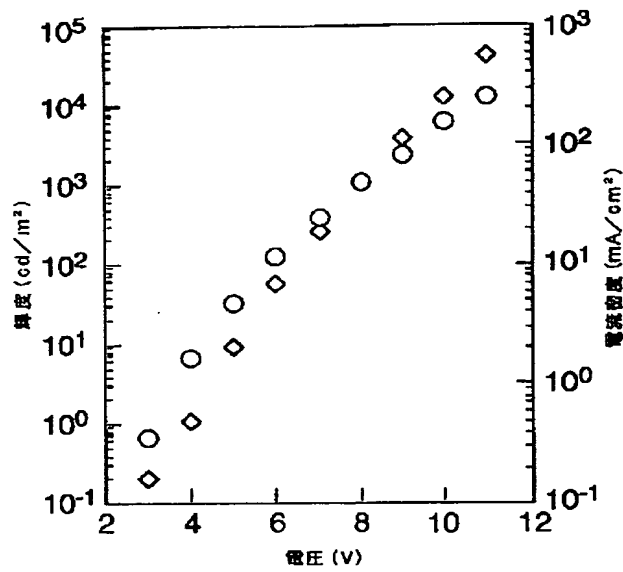
【図2】



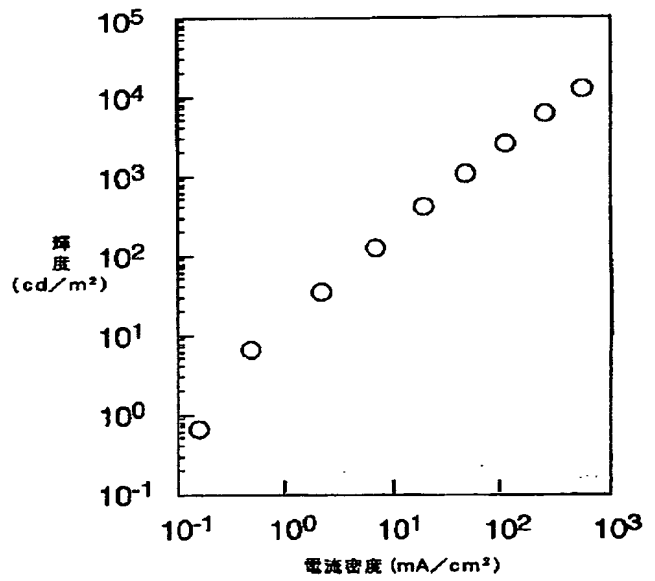
【図3】



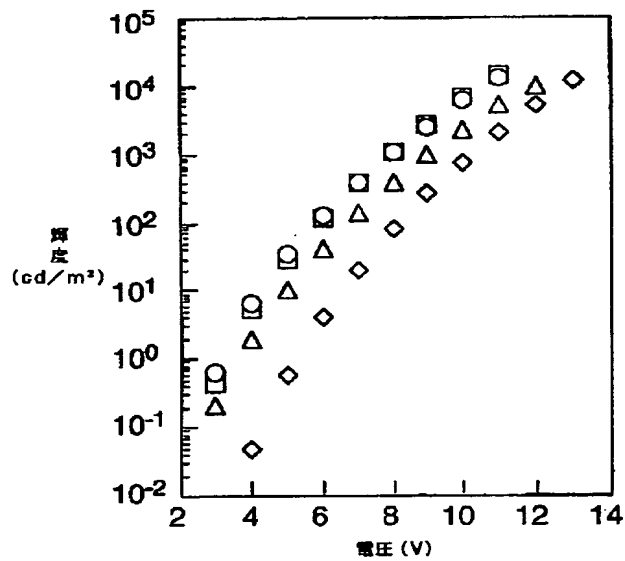
【図4】



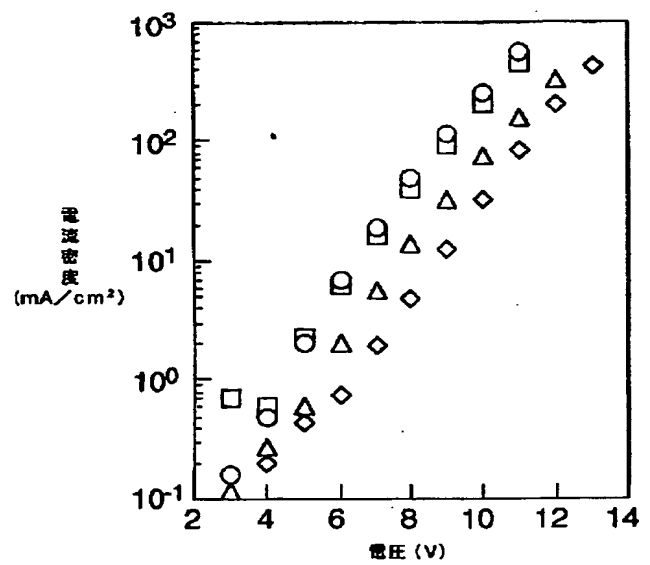
【図5】



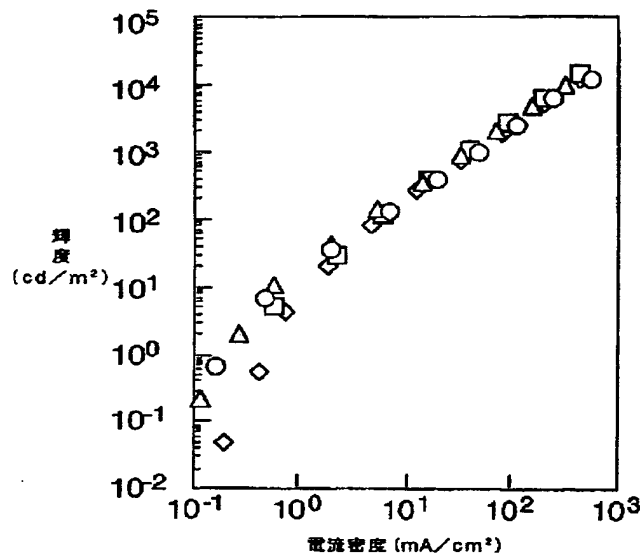
【図6】



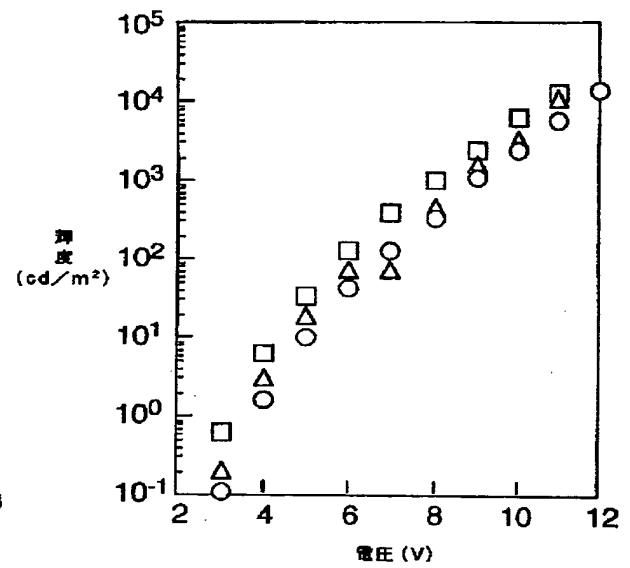
【図7】



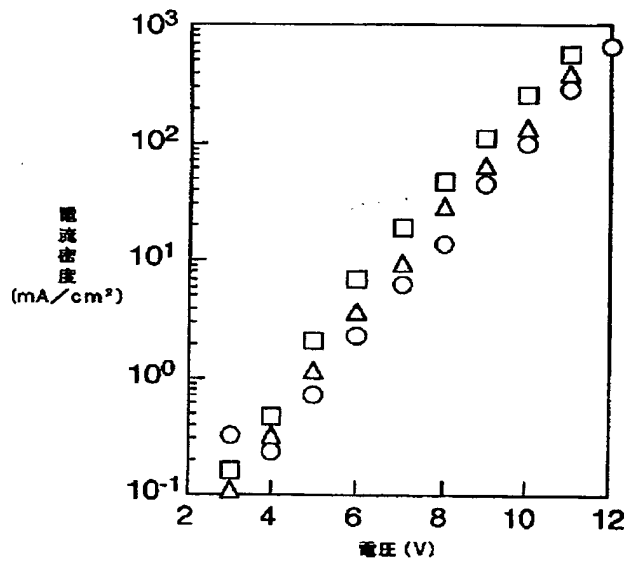
【図8】



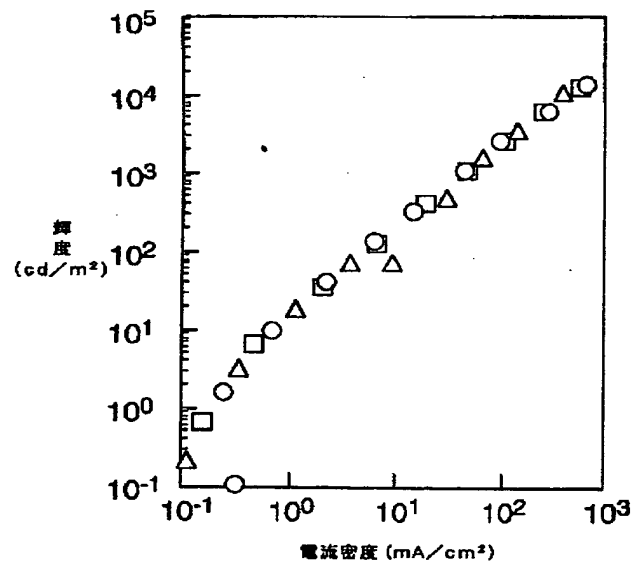
【図9】



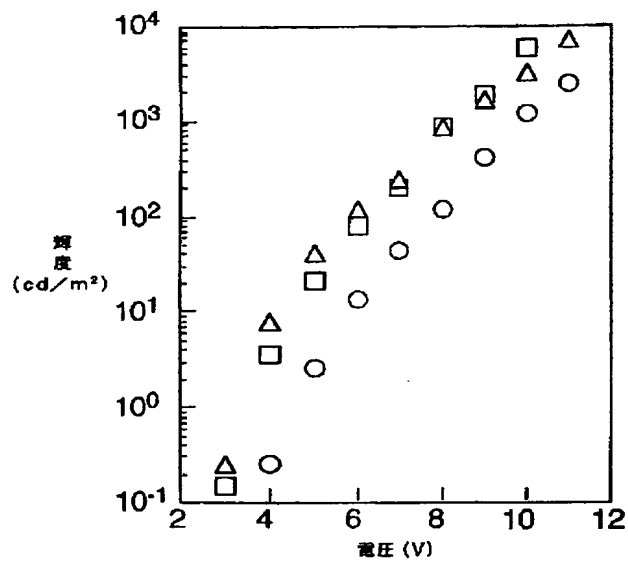
【図10】



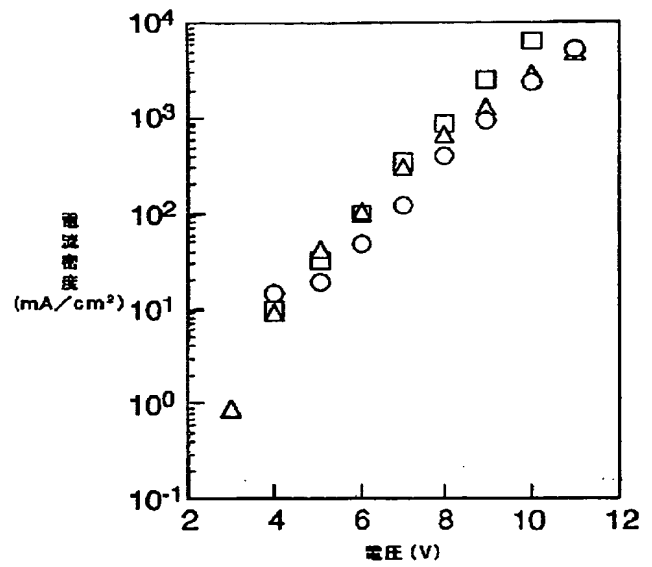
【図11】



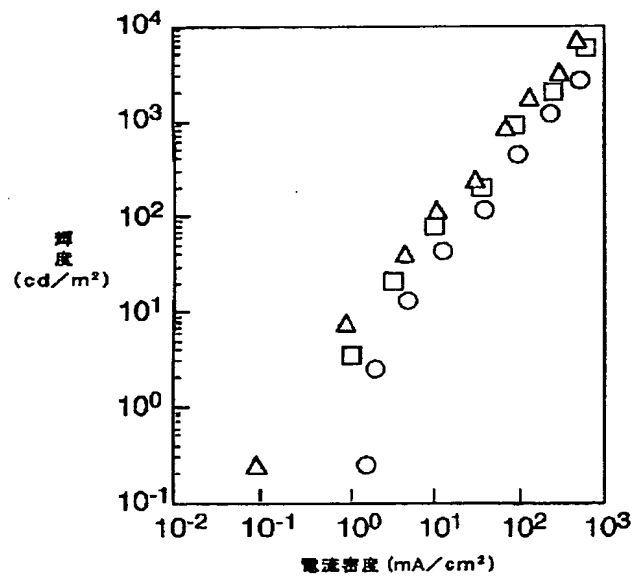
【図12】



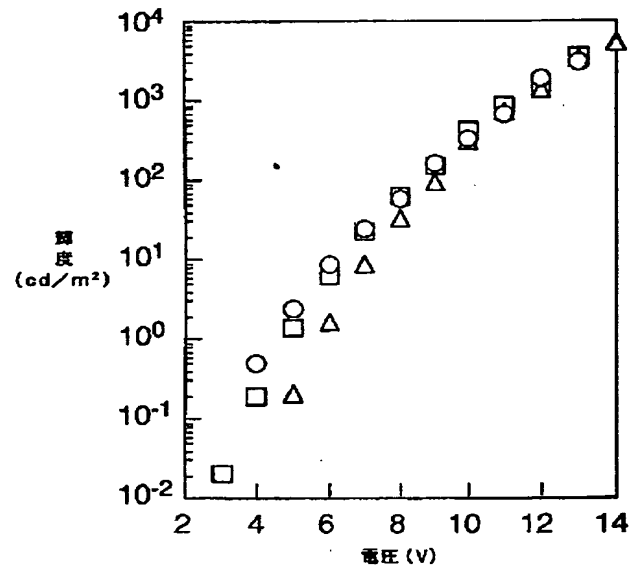
【図13】



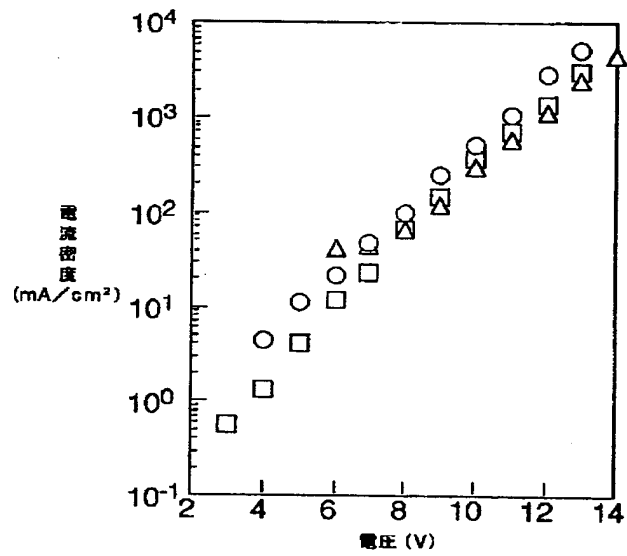
【図14】



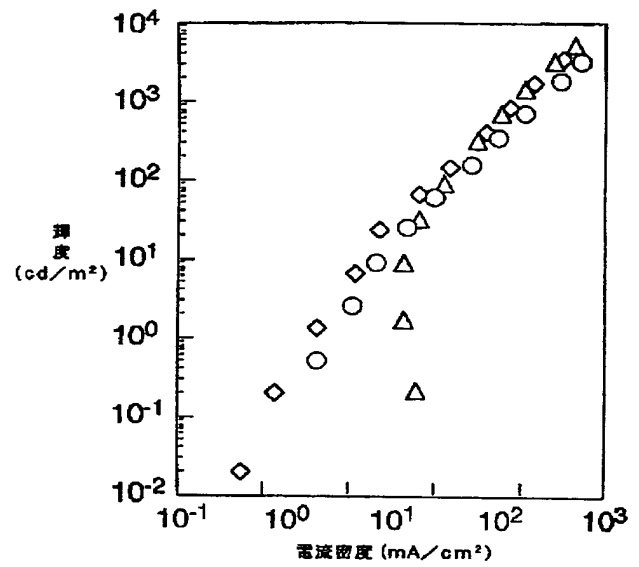
【図15】



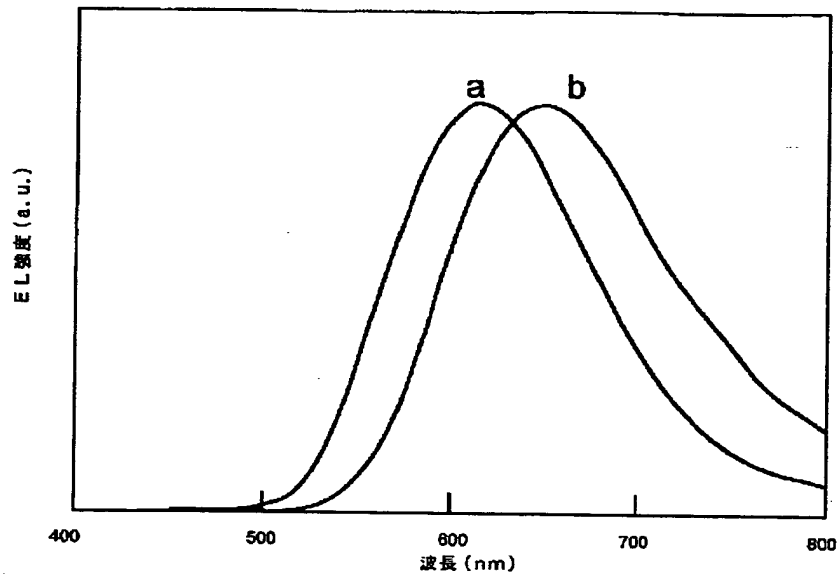
【図16】



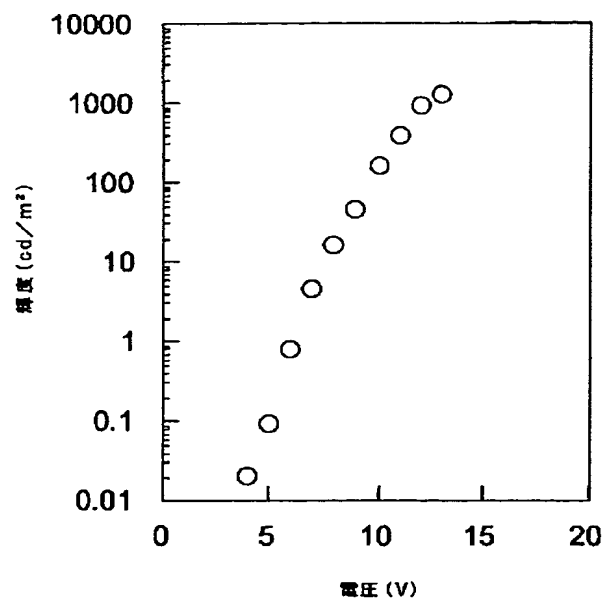
【図17】



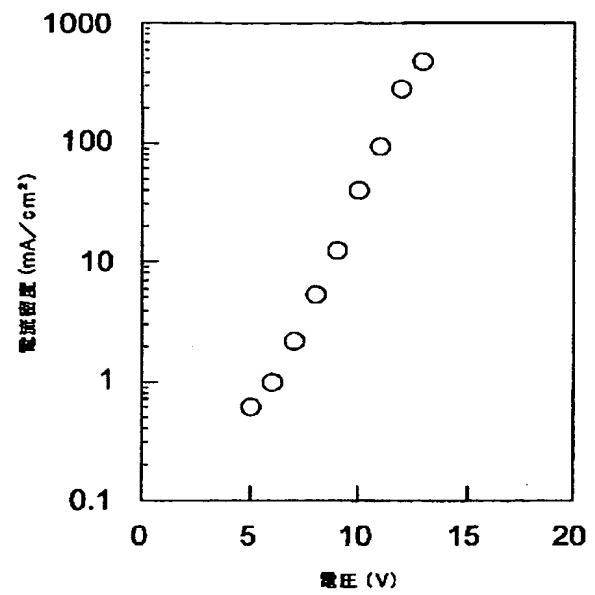
【図18】



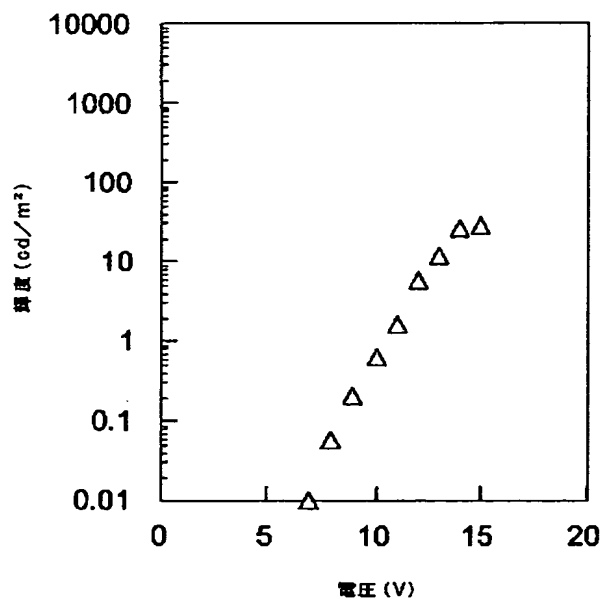
【図19】



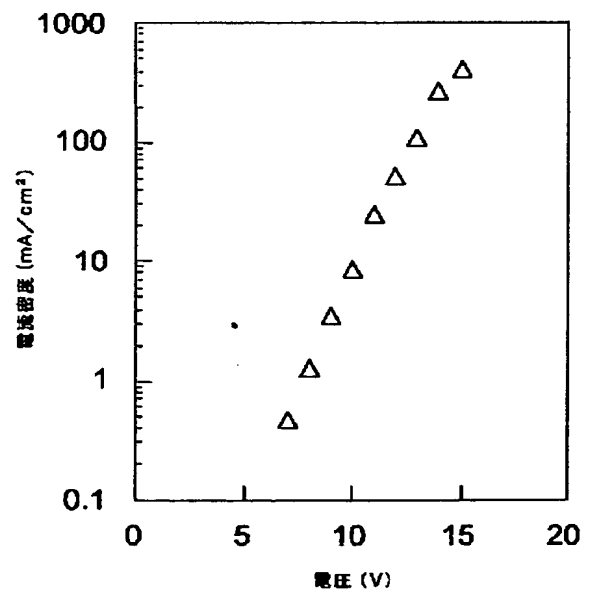
【図20】



【図21】



【図22】



THIS PAGE BLANK (USPTO)